

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Anton NEGELE, et al

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP99/08284

INTERNATIONAL FILING DATE: 30 October 1999

FOR: AQUEOUS DISPERSIONS OF WATER-SOLUBLE POLYMERS OF N-VINYLCARBOXAMIDES, THEIR PREPARATION AND THEIR USE

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTIONAssistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
GERMANY	198 51 024.1	05 November 1998

A certified copy of the corresponding Convention application(s) was submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/EP99/08284**. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

22850



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/830566 4



REC'D	17 DEC 1999
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

EP99/8284

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von
N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zu ihrer Herstellung und
ihre Verwendung"

am 5. November 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 08 F und D 21 H der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 22. September 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Eberhard Ebert

Aktenzeichen: 198 51 024.1

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids und/oder des N-Vinylacetamids, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,
 - (A) 5 bis 80 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats mit Teilchengrößen von 50 nm bis 2 μ m und
 - (B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels enthalten, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wässriger Lösung unverträglich ist.
2. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,
 - (A) 10 bis 50 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder eines N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats und
 - (B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels enthalten, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wässriger Lösung unverträglich ist.
3. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen als Komponente (A) Homopolymerivate des N-Vinylformamids enthalten.
4. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die N-Vinylformamid- und/oder Vinylacetamid-Einheiten der Polymerivate (A) durch Hydrolyse mit Säuren oder Basen teilweise oder vollständig in Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerivate überführt worden sind.
5. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids und/oder des N-Vinylacetamids, dadurch gekennzeichnet, daß man

(A) 5 bis 80 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerate bilden, und

5

(B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wässriger Lösung unverträglich ist,

10 in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 30 bis 95°C in Gegenwart von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, radikalisch polymerisiert.

15 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man

20

(A) 10 bis 50 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerate bilden, und

(B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wässriger Lösung unverträglich ist,

25

in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 40 bis 70°C mit 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, an Azoverbindungen polymerisiert, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen.

30

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Dispergiermittel (B) Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyridin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Polyethylenimin und deren Mischungen einsetzt.

35

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man

40

(A) N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
(B) Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon oder deren Mischungen

45

3

bei Temperaturen von 40 bis 55°C mit wasserlöslichen Azo-
startern polymerisiert.

9. Verwendung der wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Po-
5 lymeren nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Entwässerungs-,
Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Naß- und Trockenfe-
stigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von
Papier.

10

15

20

25

30

35

40

45

Wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zu ihrer 10 Herstellung und ihre Verwendung bei der Papierherstellung.

Aus der EP-A-01 83 466 ist ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren bekannt, wobei man kationische Monomere wie beispielsweise mit Benzylchlorid 15 quaternierte Dialkylaminoalkylacrylamide in einer wäßrigen Salzlösung in Gegenwart eines polymeren Dispergiermittels polymerisiert. Als Dispergiermittel werden beispielsweise Polyole, Polyalkylenether, Alkalosalze der Polyacrylsäure und Alkalosalze von Poly-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure verwendet. Die Salzkonzentration im Polymerisationsmedium beträgt vorzugsweise 20 15 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze.

Aus der DE-A-44 30 069 sind wäßrige, lösungsmittelfreie Dispersionen von kationischen Polymerisaten bekannt, die als Leimungsmittel für Papier verwendet werden. Die Polymeren werden durch 25 radikalische Polymerisation von kationischen Monomeren gegebenenfalls in Mischung mit anderen Monomeren in Lösung, Dispersion oder Substanz hergestellt.

30 Aus der DE-A 195 32 229 ist ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen bekannt. Bei diesem Verfahren werden wasserlösliche Monomere in Mischung mit einer vernetzungsfähigen N-Methylolverbindung in wäßriger Lösung in Gegenwart mindestens eines polymeren Dispergiermittels polymerisiert, wobei das resultierende Polymerisat mit dem Dispergiermittel unverträglich ist. Die so erhaltenen Dispersionen werden 35 als Flockungsmittel verwendet.

Aus der WO-A-97/30094 ist ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer bekannt, wobei man wasserlösliche, kationische hydrophob modifizierte Vinylmonomere oder wasserlösliche, nichtionische, hydrophobe Vinylmonomere mit wasserlöslichen, kationischen und/oder wasserlöslichen neutralen Vinylmonomeren in wäßrigen Salzlösungen unter Verwendung eines wasserlöslichen Initiators in Gegenwart von Stabilisatoren polymerisiert, die aus einem Ppropfcopolymer bestehen, das als Ppropfgrundlage Polyethylenoxid und als Seitenketten auf-

gepfropfte kationische Vinylmonomere enthält. Gegenstand der WO/A 97/34933 sind wäßrige Dispersionen von hochmolekularen, nichtionischen oder anionischen Polymeren, die durch Polymerisation der Monomeren in einer gesättigten Salzlösung unter Zusatz 5 eines anionischen, wasserlöslichen Polymerstabilisators hergestellt werden. Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylamid und Acrylsäure.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wäßrige Dispersionen, 10 die praktisch frei von stabilisierenden anorganischen Salzen sind, aus wasserlöslichen Polymerisaten zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids- und/oder 15 des N-Vinylacetamids, wenn die Dispersionen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,

(A) 5 bis 80 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats 20 mit Teilchengrößen von 50 nm bis 2 μ m und

(B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels enthalten, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wäßriger Lösung unverträglich ist.

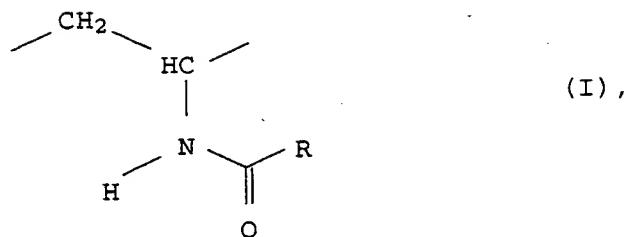
25

Die wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten enthalten vorzugsweise, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,

(A) 10 bis 50 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- 30 und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats und

(B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wäßriger 35 Lösung unverträglich ist.

Besonders bevorzugt sind solche Dispersionen, die als Komponente (A) Homopolymerisate des N-Vinylformamids enthalten. N-Vinylformamid- und N-Vinylacetamideinheiten können mit Hilfe 40 der folgenden Formel charakterisiert werden:



in der $R = H$ oder CH_3 bedeutet.

10 Die wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerivate können gegebenenfalls 1 bis 80, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% an weiteren Monomeren copolymerisiert enthalten. Solche Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise 15 Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Mischungen der genannten Carbonsäuren. Die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren werden entweder in Form der freien Säuren oder in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze bei der 20 Copolymerisation eingesetzt. Zur Neutralisation der freien Carbonsäuren verwendet man vorzugsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, gasförmiges oder wässriges Ammoniak, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, 25 Diethylentriamin oder Tetraethylenglycin.

30 Weitere geeignete Comonomere sind beispielsweise die Ester, Amide und Nitrile der oben angegebenen Carbonsäuren, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 35 Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylslester, Maleinsäurediethylslester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethyl- 40 acrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat sowie die Salze der zuletzt genannten basischen Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte der basischen (Meth)acrylate.

Außerdem eignen sich als andere copolymerisierbare Monomere Acrylamidoglykolsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-sulfopropyl)ester, Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)ester und Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethanpropanphosphonsäure. Die Säuregruppen enthaltenden Monomeren können in Form der freien Säuregruppen sowie in partiell oder in vollständig mit Basen neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Weitere geeignete copolymerisierbare Verbindungen sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, Diallylammoniumchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat und Styrol. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen der genannten Monomeren einzusetzen. Sofern die genannten Monomeren bei alleiniger Polymerisation keine wasserlöslichen Polymerivate ergeben, enthalten die N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthalten Polymerivate diese Comonomeren nur in solchen Mengen einpolymerisiert, daß die Copolymerivate noch wasserlöslich sind. Im Gegensatz zu Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen sind für die erfundungsgemäß wäßrigen Dispersionen keine organischen Lösemittel erforderlich. Wie aus dem eingangs angegebenen Stand der Technik hervorgeht, sind konzentrierte Lösungen anorganischer Salze ein übliches Mittel, um wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten herzustellen. Dadurch enthalten die bekannten Dispersionen eine sehr hohe Salzfracht. Die erfundungsgemäß wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten sind demgegenüber praktisch salzfrei. Die wäßrigen Dispersionen wasserlöslicher Polymerivate von N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid besitzen vorzugsweise einen hohen Polymerisatgehalt und enthalten vorzugsweise Polymerivate mit hohen Molmassen bei gleichzeitig geringer Viskosität. Die Molmassen der N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerivate betragen beispielsweise $5 \cdot 10^4$ bis $1 \cdot 10^7$, vorzugsweise $2 \cdot 10^5$ bis $1 \cdot 10^6$.

Die als Komponente (B) in den wäßrigen Dispersionen außerdem enthaltenden polymeren Dispergiermittel unterscheiden sich in der Zusammensetzung von den oben beschriebenen wasserlöslichen Polymerisaten (A). Das polymere Dispergiermittel (B) ist mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) unverträglich. Die mittleren Molmassen der polymeren Dispergiermittel liegen vorzugsweise in dem Bereich von 1000 bis 500 000, insbesondere bei 1500 bis 50000.

Die polymeren Dispergiermittel enthalten wenigstens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus Ether-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Amino-, Imino-, tert.-Amino-, und/oder quaternären Ammoniumgruppen. Beispiele für solche Verbindungen sind:

5 Carboxymethylcellulose, wasserlösliche Stärke und Stärkederivate, Stärkeester, Stärkexanthogenate, Stärkeacetate, Dextran, Polyalkylenglykole, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsubcinnimid und Polydiallyldimethylammoniumchlorid.

10 Falls die wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden bei der Papierherstellung eingesetzt werden, verwendet man vorzugsweise zur Herstellung dieser Dispersionen polymere Dispergiermittel, die bei der Papierherstellung

15 weitere prozeß- oder produktverbessernde Eigenschaften aufweisen. Auf diese Weise wird es möglich, dem Papierhersteller Kombinationslösungen anzubieten. Beispielsweise können die Dispergiermittel (B) der wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden aus Verbindungen ausgewählt

20 sein, die bei der Papierherstellung als Fixiermittel, Naß- bzw. Trockenfestmittel, Dispergiermittel für anorganische Feststoffe, Antihaftmittel zum besseren Release von Walzen oder Detackifier gehören, wodurch die weichen, klebrigen Verunreinigungen des Papierstoffs in spröde Ablagerungen umgewandelt werden. Bei der Papierherstellung ist es selbstverständlich möglich, weitere Prozeßhilfsmittel zusammen mit den erfundungsgemäß wäßrigen Dispersionen einzusetzen. So kann man beispielsweise mit einer erfundungsgemäß wäßrigen Dispersion von Poly-N-vinylformamid zusätzlich ein retentionsaktives Polyacrylamid oder Polyethylenoxid

25 30 einsetzen.

Die wäßrigen Dispersionen enthalten auf 100 Gew.-Teile Wasser 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines der oben angegebenen polymeren Dispergiermittel (B).

35 Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids und/oder des N-Vinylacetamids, wobei man

40 (A) 5 bis 80 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerisate bilden, und

(B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wäßriger Lösung unverträglich ist,

5 in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 30 bis 95°C in Gegenwart von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, radikalisch polymerisiert.

In der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens polymerisiert 10 man

(A) 10 bis 50 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerivate bilden, und 15

(B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wäßriger Lösung unverträglich ist

20 in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 40 bis 70°C mit 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, an Azoverbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen.

25 Die Monomeren werden erfindungsgemäß radikalisch polymerisiert, d.h. man verwendet Polymerisationsinitiatoren, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Wasserstoffperoxid, Peroxide, Hy- 30 droperoxide, Redoxkatalysatoren und nicht oxidierend wirkende Initiatoren wie Azoverbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen. Geeignete Azoverbindungen sind beispielsweise 2,2'-Azo-bis(2-amidionopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid, 35 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azo-bis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamid] oder 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen verschiedener Initiatoren einzusetzen. Besonders bevorzugt ist ein Herstellverfahren für die wäßrigen Dispersionen von wasserlösli- 40 chen Polymerisaten, wobei man

(A) N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

45 (B) Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon oder deren Mischungen

bei Temperaturen von 40 bis 55°C mit wasserlöslichen Azostartern polymerisiert. Als polymere Dispergiermittel (B) kommen vorzugsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyridin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Polyethylenimin und deren Mischungen in Betracht. Die Molmassen dieser Polymeren betragen vorzugsweise 1500 bis 50000.

10 Falls Polymerdispersionen und Polymerisate mit niedrigen Molekulargewichten gewünscht werden, kann man beispielsweise die Initiatormengen, die bei der Polymerisation üblicherweise eingesetzt werden, erhöhen, so daß man auch Initiatormengen einsetzen kann, die außerhalb des oben angegebenen Bereichs für die Initiatormengen liegen. Wäßrige Dispersionen von niedrigmolekularen Homo- und Copolymerisaten der in Betracht kommenden Vinylcarbonäureamide können auch dadurch erhalten werden, daß man die Polymerisation in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchführt und gegebenenfalls gleichzeitig höhere Menge als üblicherweise erforderlich an Initiatoren einsetzt. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise Schwefel in gebundener Form enthaltende Verbindungen wie Dodecylmercaptan, Thioglykolsäure, Thioessigsäure und Mercaptoalkohole wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanole und Mercaptobutanole. Daneben kann man als Polymerisationsregler auch 25 Ameisensäure, Isopropanol und Hydrazin in Form von Salzen mit starken Säuren verwenden.

Die Molekulargewichte der in der dispergierten Form vorliegenden Polymerisate können auch mit Hilfe der K-Werte nach Fikentscher 30 charakterisiert werden. Die K-Werte betragen bis zu 300 und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 130 bis 180. Aus Lichtstreuexperimenten folgt, daß ein K-Wert von 250 einem mittleren Molekulargewicht der Polymerisate von etwa 7 000 000 Dalton entspricht.

35 Durch Abspaltung von Formylgruppen aus N-Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymerisaten und durch Abspaltung der Gruppe $\text{CH}_3\text{-CO-}$ aus N-Vinylacetamideinheiten enthaltenden Polymerisaten entstehen jeweils Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate. Die Abspaltung kann partiell oder vollständig durchgeführt werden. Sofern die Hydrolyse in Gegenwart von Säuren vorgenommen wird, liegen die Vinylamin-Einheiten der Polymeren als Ammoniumsalze vor. Die Hydrolyse kann jedoch auch mit Hilfe von Basen vorgenommen werden, z.B. von Metallhydroxiden, insbesondere von Alkalimetall- 40 und Erdalkalimetallhydroxiden. Vorzugsweise verwendet man Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. In besonderen Fällen kann die Hydrolyse auch mit Hilfe von Ammoniak oder Aminen durchge-

führt werden. Bei der Hydrolyse in Gegenwart von Basen liegen die Vinylamin-Einheiten in Form der freien Basen vor.

Als Hydrolysemittel eignen sich vorzugsweise Mineralsäuren, wie 5 Halogenwasserstoffe, die gasförmig oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden können. Vorzugsweise verwendet man konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure sowie organische Säuren, wie C₁- bis C₅-Carbonsäuren, sowie aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren. Beispielsweise benötigt man pro 10 Formylgruppenäquivalent in den N-Vinylformamideinheiten einpolymerisiert enthaltenden Polymeren 0,05 bis 2, insbesondere 1 bis 1,5 Moläquivalente einer Säure. Die Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten verläuft bedeutend schneller als die der N-Vinylacetamid-Einheiten aufweisenden Polymerisate. Sofern man Copolymerisate der in Betracht kommenden Vinylcarbonsäureamide mit anderen Comonomeren der Hydrolyse unterwirft, so können auch die im Copolymerisat enthaltenen Comonomer-Einheiten chemisch verändert werden. So entstehen beispielsweise aus Vinylacetat-Einheiten Vinylalkohol-Einheiten. Aus Acrylsäuremethylester-Einheiten entstehen 15 bei der Hydrolyse Acrylsäure-Einheiten und aus Acrylnitril-Einheiten werden Acrylamid- bzw. Acrylsäure-Einheiten gebildet. Die Hydrolyse der N-Vinylformamid- und/oder Vinylacetamid-Einheiten der Polymerisate (A) kann zu 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 40 % durchgeführt werden. Obwohl die wäßrigen Dispersionen 20 von wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamiden beim Verdünnen mit Wasser in Lösung gehen, wird die Dispersion bei der Hydrolyse überraschenderweise nicht zerstört. Der Teilchendurchmesser der hydrolysierten Teilchen beträgt vor bzw. nach der Hydrolyse 50 nm bis 2 µ und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 50 nm bis 2 µm 25 und in den meisten Fällen bei 100 bis 700 nm.

Die oben beschriebenen Dispersionen, d.h. die nicht nichthydrolysierten als auch die hydrolysierten wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamiden werden als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Naß- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Die kationischen Polymeren können außerdem als Flockungsmittel für Abwasser bei der Klärschlammtenwässerung, als Flockungsmittel bei der Erzaufbereitung und der tertiären 35 Erdölförderung oder als Dispergiermittel, z.B. für anorganische und organische Pigmente, Farbstoffe, Zement oder Pflanzenschutzmittel verwendet werden. Die nicht hydrolysierten wie auch die hydrolysierten wäßrigen Dispersionen sind außerdem als Verfestigungsmittel für Papier, als Fixiermittel für lösliche und unlösliche 40 Störstoffe bei der Papierherstellung und als Mittel für die Papierstreicherei einsetzbar. Sie können ferner als Beschichtungsmaterial für Düngemittel und Pflanzenschutzmittel 45

und als Fußbodenpflegemittel eingesetzt werden. Auch in der Kosmetik, z.B. für haarkosmetische Zubereitungen, wie beispielsweise Conditioner, Haarfestiger oder als Conditioner für Hautpflegemittel sowie als Verdicker für Kosmetikformulierungen ferner als 5 Bestandteil von kosmetischen Zubereitungen für die Mundpflege sind die genannten wäßrigen hydrolysierten bzw. nicht hydrolysierten Polymerdispersionen einsetzbar.

Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 10 13, 58-64 und 71-74 (1932) in wäßriger Lösung bei 25°C und Konzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 % und 5 Gew.-% liegen, bestimmt. Die Viskosität der Dispersionen wurde jeweils in einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 4 bei 20 20 UpM und einer Temperatur von 20°C gemessen. Die Angaben in % 15 sind Gewichtsprozent.

Beispiel 1

In ein mit Ankerrührer, Stickstoffeinleitung, Destillationsbrücke 20 und Vakuumregelung ausgestattetes 21-Glasgefäß wurden 800 g Wasser, 5 g Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat, 150 g Polyvinylpyrrolidon (K-Wert 30, bestimmt in 1 %iger wäßriger Lösung) sowie 150 g Polyethylenglykol der Molmasse 1500 eingewogen und durch Rühren zu einer homogenen Lösung verarbeitet. Man gab 500 g N-Vinylformamid zu und stellte danach durch Zusatz von 25 %iger wäßriger Natronlauge den pH-Wert der Lösung auf 6,5 ein. Man leitet permanent Stickstoff durch die Reaktionsmischung und gab eine Lösung von 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-Aminopropan)dihydrochlorid in 100 g Wasser zu und erhitzte das Reaktionsgemisch zur Polymerisation 30 auf eine Temperatur von 50°C. Die Polymerisation wurde bei dieser Temperatur und einem Druck von 130 mbar durchgeführt, wo bei die entstehende Polymerisationswärme durch Siedekühlung abgeführt wurde. Die Polymerisationszeit betrug 13 Stunden. Innerhalb dieser Zeit wurde so viel Wasser abdestilliert, daß man eine 35 wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 44 % erhielt. Sie hatte eine Viskosität von 15600 mPas, einen K-Wert von 140 (gemessen als 0,1 %ige Lösung in 5 %iger NaCl-Lösung) und einen Restmonomergehalt an N-Vinylformamid von 0,1 %.

40 Beispiel 2

In einem mit Ankerrührer, Stickstoffeinleitung, Destillationsbrücke und einer Vakuumregelung ausgestattetem 21-Glasgefäß wurden 1200 g Wasser, 5 g Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat, 150 g 45 Polyvinylpyrrolidon (K-Wert 30, bestimmt in 1 %iger wäßriger Lösung) sowie 150 g Polyethylenglykol der Molmasse 1500 vorgelegt. Die Mischung wurde gerührt und mit 643 g N-Vinylformamid

versetzt. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von 25 %iger wäßriger Natronlauge auf 6,5 eingestellt. Man leitete kontinuierlich Stickstoff durch das Reaktionsgemisch und gab 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-aminopropan)dihydrochlorid in Form einer

5 Lösung in 100 g Wasser zu und erhitzte den Ansatz auf eine Polymerisationstemperatur von 50°C. Die Polymerisation wurde unter einem Druck von 130 mbar durchgeführt, wobei man innerhalb von 13 Stunden die entstehende Polymerisationswärme durch Siedekühlung abführte und so viel Wasser aus dem Reaktionsgemisch ab-
10 destillierte, daß man eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 44,1 % und einem Polyvinylformamidanteil von 25 % erhielt. Die Viskosität der wäßrigen Dispersion betrug 5800 mPas. Der K-Wert des Polymerisats betrug 148, der Restmonomergehalt lag bei 0,2 % N-Vinylformamid.

15

Beispiel 3

In der im Beispiel 1 beschriebenen Vorrichtung bereitete man zunächst eine Lösung aus 1200 g Wasser, 5 g Natriumdihydrogenphosphat-

20 Dihydrat, 150 g Polyvinylpyrrolidon (K-Wert 30, gemessen in 1 %iger wäßriger Lösung) sowie 150 g Polyethylenglykol der Molmasse 1500, gab dann 500 g N-Vinylformamid und so viel einer 25 %igen wäßrigen Natronlauge zu, daß der pH-Wert der Lösung 6,5 betrug. Man leitete kontinuierlich Stickstoff durch die Lösung,
25 fügte eine wäßrige Lösung von 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-amino-
propan)-dihydrochlorid in 100 g Wasser zu und erhitzte die
Mischung auf eine Temperatur von 50°C. Die Polymerisation wurde
unter einem Druck von 130 mbar innerhalb von 13 Stunden durchgeführt, wobei man zur Siedekühlung soviel Wasser abdestillierte,
30 daß man eine wäßrige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 41,0 % erhielt. Die Viskosität der Dispersion betrug 3075 mPas. Der Anteil von dispergiertem Polyvinylformamid betrug 20 %. Das Polymere hatte einen K-Wert (gemessen als 0,1 %ige
Lösung in 5 %iger wäßriger NaCl-Lösung) von 138 und einen Rest-
35 monomergehalt von 0,2 %.

Beispiel 4

In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung bereitete man eine

40 Lösung aus 1044 g Wasser, 5 g Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat, 200 g eines partiell verseiften Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 86 % und 100 g Polyethylenglykol der Molmasse 1500 und fügte unter Rühren 500 g N-Vinylformamid zu. Man gab dann soviel einer 25 %igen wäßrigen Natronlauge zu, daß der pH-
45 Wert 6,5 betrug. Man leitete Stickstoff durch das Reaktionsgemisch und gab eine Lösung von 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-amino-
propan)dihydrochlorid gelöst in 1000 g Wasser zu und erhitzte das

11

Reaktionsgemisch auf eine Polymerisationstemperatur von 50°C. Die Polymerisation wurde unter einem Druck von 130 mbar über eine Zeitraum von 13 Stunden und Abführen der Polymerisationswärme durch Siedekühlung durchgeführt. Man destillierte so viel Wasser ab, daß man eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 36 % erhielt. Das Polymerisat hatte einen K-Wert (gemessen bei einer Polymerkonzentration von 0,1 % in 5 %iger wäßriger NaCl-Lösung) von 130 und einen Restmonomergehalt von 0,1 %. Der Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen betrug 200 nm.

10

Beispiel 5

In der im Beispiel 1 angegebenen Apparatur leitete man zunächst eine wäßrige Lösung, indem man darin 836 g Wasser, 5 g Natriumdi-15 hydrogenphosphat-Dihydrat, 150 g eines Copolymerisates aus N-Vinylcaprolactam und N-Vinylmethylacetamid im Molverhältnis 1 : 1 mit einer Molmasse von 45000 sowie 150 g Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 1500 vorlegte, 500 g N-Vinylformamid unter Rühren zugab und durch Zugabe von 25 %iger wäßriger Natronlauge 20 den pH-Wert der Lösung auf 6,5 einstellte. Man leitete dann kontinuierlich Stickstoff durch die Mischung, setzte eine Lösung von 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-aminopropan)dihydrochlorid in 100 g Wasser zu und erhitzte die Mischung auf eine Temperatur von 50°C, bei der die Polymerisation durchgeführt wurde. Gleichzeitig stellte 25 man einen Druck von 130 mbar ein und führte die entstehende Polymerisationswärme durch Siedekühlung ab. Dabei wurde über einen Zeitraum von 13 Stunden so viel Wasser abdestilliert, daß eine wäßrige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 43 % entstand. Der Polyvinylformamidgehalt betrug 26,9 %. Die wäßrige 30 Lösung hatte eine Viskosität von 8700 mPas. Das Polymerisat hatte einen K-Wert (gemessen in 5 %iger wäßriger NaCl-Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,1 %) von 110,2 und einen Restmonomer-gehalt an N-Vinylformamid von 0,2 %. Die Teilchengröße des dispergierten Polymeren betrug 200 nm.

35

Beispiel 6

216,7 g der nach Beispiel 1 hergestellten wäßrigen Polymer-dispersion wurden in einem 250 ml fassenden 3-Halskolben vorge-40 legt, der mit einem Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Rührer ausgestattet war. Unter Rühren leitete man innerhalb von 10 min 4 g gasförmigen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch wurde dabei auf eine Temperatur von 50°C erwärmt und bei dieser Temperatur 5 Stunden gerührt. Danach betrug der Hydrolysegrad des 45 Polymeren 10,1 %, d.h. daß Polymer enthielt 10,1 % Vinylamin-einheiten. Durch Einleiten von 2,2 g Ammoniakgas wurde das Reaktionsgemisch neutralisiert. Der pH-Wert lag bei 7,5. Die Disper-

sion hatte eine Viskosität von 16600 mPas. Die mittlere Teilchengröße der dispergierten Teilchen betrug 250 nm. Das Polymer hatte eine Molmasse von 900000 Dalton.

5 Beispiel 7

206 g der nach Beispiel 3 hergestellten wäßrigen Dispersion wurden in einem 250 ml fassenden 3-Halskolben vorgelegt, der mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Rührer ausgestattet war.

10 Unter Rühren wurden dann 20,3 g Chlorwasserstoffgas innerhalb von 25 Min eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde dabei auf 75°C erhitzt und anschließend 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Hydrolysegrad des Poly N-Vinylformamids betrug 75 %. Die Dispersion hatte eine Viskosität von 7040 mPas. Die Teilchengröße 15 der Dispersion betrug 300 nm. Die Molmasse des Polymeren betrug 500000 Dalton.

Beispiel 8

20 212 g der nach Beispiel 3 erhaltenen Dispersion wurden in einem 250 ml fassenden 3-Halskolben vorgelegt. Dann leitete man unter Rühren 2,8 g gasförmigen Chlorwasserstoff ein und erhitzte das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 50°C. Die Mischung wurde anschließend 6,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach 25 betrug der Hydrolysegrad des Polymeren 8,5 %. Die wäßrige Dispersion hatte eine Viskosität von 4800 mPas. Die Teilchengröße der dispergierten Teilchen lag bei 200 nm. Das Polymer hatte eine Molmasse von $1,2 \cdot 10^6$ Dalton.

30 Beispiel 9

217,8 g der nach Beispiel 3 hergestellten Polymerdispersion wurden in einem 250 ml fassenden 3-Halskolben vorgelegt. Danach leitete man unter Rühren 8 g gasförmigen Chlorwasserstoff ein und 35 erhitzte das Reaktionsgemisch auf 50°C. Die Mischung wurde 7 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach betrug der Hydrolysegrad des Polymeren 27,4 %. Die wäßrige Dispersion hatte eine Viskosität von 4950 mPas. Die Teilchengröße der dispergierten Teilchen betrug 370 nm, die Molmasse $1,07 \cdot 10^6$ Dalton.

40

Anwendungstechnische Beispiele

Bestimmung der Entwässerungszeit

Die Entwässerungszeit wurde in einem Schopper-Riegler-Testgerät

45 bestimmt, indem man 1 L der zu prüfenden Faserstoffaufschlammung

13

darin entwässerte und die Entwässerungszeit jeweils nach einem Durchlauf von 700 ml Wasser ermittelte.

Optische Durchlässigkeit des Siebwassers

5 Die optische Durchlässigkeit des Siebwassers ist ein Maß für die Retention von Fein- und Füllstoffen. Sie wurde mit Hilfe eines Photometers bestimmt und in Prozent angegeben. Je höher der Wert für die optische Durchlässigkeit ist, desto besser ist die Retention. Folgende Einsatzstoffe wurden verwendet:

10

Zum Vergleich mit dem Stand der Technik dienten die Polymeren I und II.

Polymer I:

15

Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, gepropft mit Ethylenimin und vernetzt mit α, ω -Dichloropolyethylen glykolether (kationisches Entwässerungs- und Retentionsmittel gemäß US-A 4 144 123).

20

Polymer II:

Handelsübliches kationisches Copolymerisat aus 70 % Acrylamid und 30 % Dimethylaminoethylacrylatchlorid, K-Wert des Copolymeren

25 250.

Polymer III:

Handelsübliches kationisches Polyacrylamid, (Praesterat® K 350)

30

Erfindungsgemäß zu verwendende Polymere:

Polymer IV:

35 Wässrige Dispersion, die nach Beispiel 8 erhalten wurde (Copolymer aus 91,5 % N-Vinylformamid-Einheiten und 8,5 % Vinylamin-Einheiten).

Beispiel 1

40

Man stellte eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 2 g/l aus deinktem Altpapier her und gab zum Stoff zusätzlich noch 0,2 g/l Chima-Clay. Der Papierstoff hatte einen pH-Wert von 7. Man bestimmte zunächst die Entwässerungsgeschwindigkeit und danach die optische Durchlässigkeit des Siebwassers. Der Nullwert der Entwässerungszeit betrug 79 s. Danach setzte man die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Polymere in Mengen von 0,02, 0,04 und 0,08 %, bezogen

45 auf die 79 s gesetzte Entwässerungszeit ein.

14

auf trockenen Faserstoff, zur Faserstoffsuspension zu und bestimmte die Entwässerungszeiten und die optische Durchlässigkeit der Siebwässer. Dabei wurden die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Resultate ermittelt.

5

Entwässerungszeit [s]

	Zusatz [%] 0,02	Polymer 0,04	zum Papierstoff 0,08
10	Polymer I	55	40
	Polymer II	33	25
	Polymer III	43	32
	Polymer IV	39	30

15

Optische Durchlässigkeit [%]

	Zusatz [%] 0,02	Polymer 0,04	zum Papierstoff 0,08
20	Polymer I	51	63
	Polymer II	73	86
	Polymer III	62	75
25	Polymer IV	67	74

30

35

40

45

Wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5

Zusammenfassung

Wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, die auf 100 Gew.-Teile Wasser

10

(A) 5 bis 80 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats mit Teilchengrößen von 50 nm bis 2 μ m und

15

(B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels enthalten, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wäßriger Lösung unverträglich ist, Verfahren zur Herstellung der Dispersionen durch Polymerisieren von

20

(A) 5 bis 80 Gew.-Teilen, N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerivate bilden, und

25

(B) 1 bis 50 Gew.-Teilen mindestens eines Polymeren Dispergiermittels, daß mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wäßriger Lösung unverträglich ist,

in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 30 bis 95°C in

30

Gegenwart von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die angesetzten Monomeren, und Verwendung der wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Naß- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier.

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)